

154. Richard Möhlau: Ueber Oxazinfarbstoffe.

(Eingegangen am 18. März.)

I. Zur Nomenclatur der Oxazinfarbstoffe.

Die Zahl der Oxazinfarbstoffe, deren Constitution durch die Untersuchungen von Nietzki und dessen Mitarbeitern aufgeklärt worden ist, hat sich im Laufe der Jahre stetig vermehrt und es lässt sich eine weitere Zunahme derselben voraussehen.

Zur Benennung derartiger neuer Verbindungen ist man entweder genöthigt, Trivialnamen zu wählen, wie dies bei den bisher beschriebenen Gliedern dieser Farbstoffklasse geschah, oder man muss sich zu einer rationellen Namengebung entschliessen.

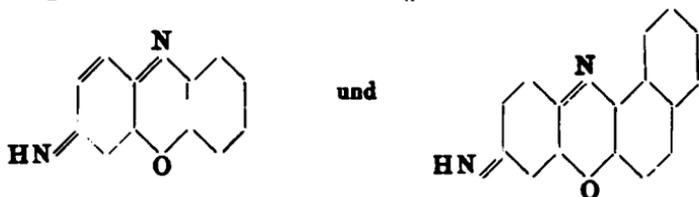
Eine solche Nomenclatur wird zweckmässig auf die diesen Farbkörpern zu Grunde liegenden Chromogene Bezug nehmen.

Ein Ueberblick lehrt nämlich, dass die Oxazinfarbstoffe in zwei Gruppen zerfallen, welche zu einander in dem Verhältniss der Indamine zu den Indophenolen stehen.

Die Glieder der den Indaminen entsprechenden Gruppe, für welche ich den Collectivnamen

Chinoxazine

vorschlage, lassen sich auf die Chromogene



zurückführen, die man mit dem Namen Phenochinoxazin (oder kürzer Chinoxazin) und Naphtophenochinoxazin belegen kann.

Während das Chinoxazin bisher noch nicht erhalten worden ist, wurde das Naphtophenochinoxazin von Nietzki und Otto¹⁾ durch Einwirkung von Chinoudichlordiimid auf β -Naphtol dargestellt.

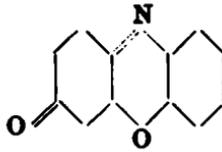
Von diesen beiden Chromogenen leiten sich die folgenden, auch zu praktischer Anwendung gelangten Farbstoffe ab: einerseits Gallocyanin und Prune, andererseits Meldola's Blau, Muscarin und Nilblau.

Den Gliedern der zweiten Gruppe, die in ihrer Zusammensetzung den Indophenolen entsprechen, würde der Collectivname

Chinoxazone

zu ertheilen sein. Sie deriviren von dem noch darzustellenden Chromogen:

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1744.



dem Phenochinoxazon oder Chinoxazon und diesem ähnlich constituirten Verbindungen.

Zu dieser Gruppe gehören das Resorufin mit seinen Abkömmlingen, u. a. das Resorcinblau, ferner das Resorufamin, das Orcirufin und das Orcirufamin.

Bei Anwendung der vorgeschlagenen Nomenclatur wird allerdings auf die genauere Angabe der Stellung der Substituenten in den Chromogenen verzichtet, dieselbe dürfte jedoch aus den beizufügenden übersichtlichen Skelettformeln in weit einfacherer und schnellerer Weise sich erkennen lassen.

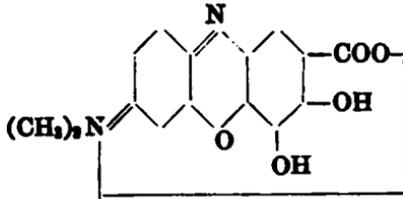
Die folgende Zusammenstellung einiger Oxazinfarbstoffe mit alter und neuer Bezeichnung soll zur Erläuterung des Gesagten dienen.

I. Chinoxazine.

Alter Name:

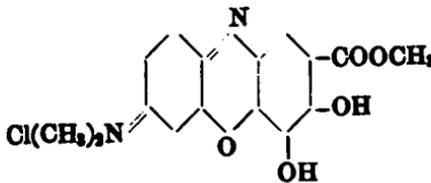
Neue Bezeichnung:

Gallocyanin¹⁾



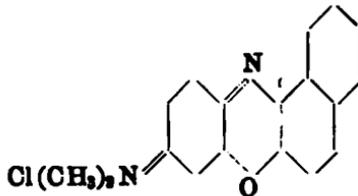
Inneres Anhydrid der Dimethylammoniumdioxychinoxazincarbonsäure.

Prune²⁾



Chlorhydrat des Dimethylammoniumdioxychinoxazincarbonsäuremethylethers.

Medola's
Blau³⁾



Chlorhydrat des Dimethylammoniumnaphthenchinoxazins.

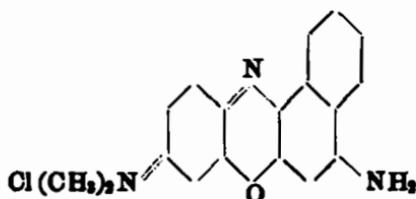
¹⁾ Nietzki und Otto, diese Berichte XXI, 1740.

²⁾ Nietzki und Otto, diese Berichte XXI, 1742.

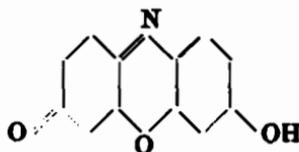
³⁾ Meldola, diese Berichte XII, 2066; XIV, 532. Nietzki und Otto, diese Berichte XXI, 1744.

Alter Name:

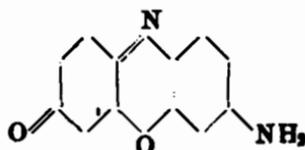
Neue Bezeichnung:

Nilblau¹⁾Chlorhydrat des Dimethyl-
ammoniumamidonaphto-
phenochinoxazins.

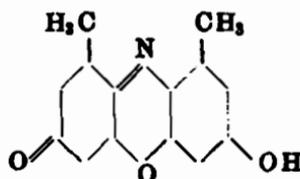
II. Chinoxazone.

Resorufin²⁾

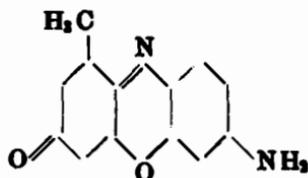
Oxychinoxazon.

Resorufamin³⁾

Amidochinoxazon.

Orcirufin⁴⁾

Oxytoluchinoxazon.

Orcirufamin⁵⁾Amidophenotoluchin-
oxazon.II. Ueber die Oxydation von *m*-Oxy-*p*-amidodialkylanilin.

Wird eine schwach alkalische Lösung von *m*-Oxy-*p*-amidodialkylanilin der Einwirkung oxydirender Agentien, am besten dem Luft-

¹⁾ D. R. P No. 45268 und P. A. B. No. 12089.

²⁾ Nietzki, Dietze und Mäckler, diese Berichte XXII, 3020.

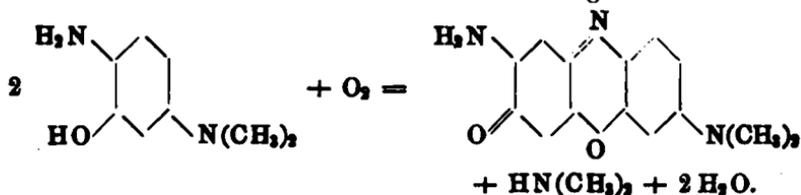
³⁾ Nietzki und Mäckler, diese Berichte XXIII, 723.

⁴⁾ Nietzki und Mäckler, diese Berichte XXIII, 720.

⁵⁾ Nietzki und Mäckler, diese Berichte XXIII, 724.

sauerstoff, ausgesetzt, so findet sofort Farbstoffbildung statt. Dieselbe ist begleitet von dem Auftreten von Dialkylamin und von Ammoniak, welch' letzteres jedoch als das Product einer weiteren Umwandlung der aromatischen Base bezw. des Farbstoffes anzusehen ist.

Der aus Oxyamidodimethylanilin entstehende Farbkörper hat sich bei näherer Untersuchung als asym. Dimethyldiamidochinoxazon erwiesen. Derselbe bildet sich nach der Gleichung



Die Verbindung ist eine dreisäurige Base. Ihre einsäurigen Salze sind in Lösung blau, ihre zweisäurigen orangeroth, ihre dreisäurigen blauviolett. Sie enthält eine Amidogruppe, welche durch Wasserstoff ersetzbar ist.

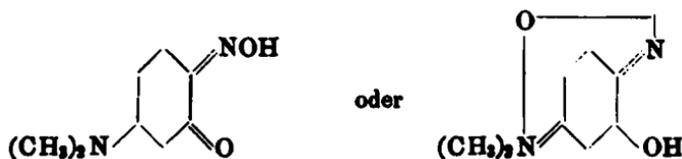
Der neue Körper ist eine zweisäurige Base, welche sich in verdünnten Mineralsäuren mit fuchsinrother, in concentrirten mit blauer Farbe löst. Ihrer Bildungsweise entsprechend würde sie das Dimethyl-derivat des von Nietzki und Mäckler¹⁾ beobachteten Resorufamins repräsentiren und als Dimethylamidochinoxazon zu bezeichnen sein.

Mit dieser Auffassung steht in Uebereinstimmung, dass dieselbe Verbindung sich beim Erhitzen von Nitrosoresorcin mit Dimethyl-*m*-amidophenol in schwefelsaurer Lösung bildet, und dass sie in dem zuerst von Meldola²⁾ beobachteten Einwirkungsproduct von Nitrosodimethylanilin auf Resorcin enthalten ist.

Experimenteller Theil.

Die Darstellung des zu der vorliegenden Untersuchung nöthigen Ausgangsmaterials, des Nitrosodimethyl- und -diäthyl-*m*-amidophenols findet sich in dem deutschen Patent No. 45268 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik beschrieben.

Nitrosodimethyl-*m*-amidophenol.



Dasselbe wurde nach der daselbst gegebenen Vorschrift erhalten, nur wurde es zweckmässig gefunden, etwas mehr Wasser anzuwenden.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 723.

²⁾ Diese Berichte XII, 2066.

10 Theile Dimethyl-*m*-amidophenol wurden in 30 Theilen Salzsäure von 32 pCt. und 10 Theilen Wasser gelöst. In die mit Eis gekühlte Lösung liess man unter Rühren eine gekühlte Lösung von 5.3 Theilen Natriumnitrit in 50 Theilen Wasser langsam einfließen. Alsbald schied sich aus der gelbrothen Lösung das salzsaure Salz des Nitrosokörpers krystallinisch ab.

Es wurde aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt.

0.53275 g im Exsiccator getrocknete Substanz lieferten 0.3505 g Chlorsilber.

| | Berechnet | Gefunden |
|---------------------------------|-----------|------------|
| für $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot HCl$ | | |
| Cl | 17.53 | 17.41 pCt. |

Das salzsaure Nitrosodimethylamidophenol krystallisirt in gelben Prismen, welche sich in Wasser mit gelbrother Farbe lösen. Die Lösung wird auf Zugabe von Salzsäure rein gelb, ein Zeichen, dass sich das Salz in wässriger Lösung dissociirt. Beim Erhitzen zersetzt es sich spontan bei 184°.

Die freie Base wird aus der kalten, wässrigen Lösung auf Zusatz von Natriumcarbonatlösung als brauner Niederschlag abgeschieden. Aus Alkohol krystallisirt sie in bräunlichgelben, federförmigen, zu einem Filz vereinigten Krystallen.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde im Exsiccator getrocknet.

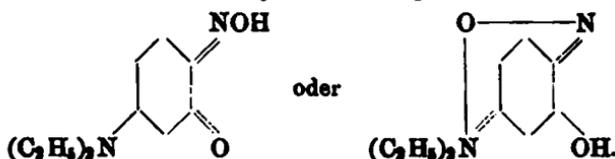
0.295 g Substanz lieferten 0.6245 g Kohlensäure und 0.1655 g Wasser.

| | Berechnet | Gefunden |
|-----------------------|-----------|------------|
| für $C_8H_{10}N_2O_2$ | | |
| C | 57.83 | 57.73 pCt. |
| H | 6.02 | 6.23 » |

Das Nitrosodimethylamidophenol ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und schmilzt bei 169°.

Es gehört zu den oxydische Beizen anfärbenden Farbstoffen, denn es verbindet sich mit Thonerde zu einem rostgelben, mit Eisenoxyd zu einem hellbraunen, mit Chromoxyd zu einem gelbbraunen Lack. Diese Lacke sind auch auf der Faser fixirbar und die beiden letzteren besitzen auf ihr eine ziemliche Seifenbeständigkeit.

Diese Thatsachen dienen der obigen ersten Formel zur Stütze, nach welcher das Nitrosodimethylamidophenol als ein Ortho-nitrosophenol (Orthochinonoxim) aufzufassen ist, während sich mit Hilfe der zweiten Formel die Bildung des sogenannten Nilblau einfacher erklären lässt.

Nitrosodiäthyl-*m*-amidophenol.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes dieser Base wird wie bei derjenigen des Dimethylkörpers verfahren, nur reducirt man die Menge des Natriumnitrits auf 4.3 Theile.

Aus angesäuertem Wasser umkrystallisirt, bildet das salzsaure Nitrosodiäthylamidophenol gelbe prismatische Krystalle, welche sich beim Erhitzen auf 170° plötzlich zersetzen.

0.5305 g exsiccatorrockene Substanz lieferten 0.34 g Chlorsilber.

| Berechnet | Gefunden |
|------------------------------------|------------|
| für $C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$ | |
| Cl 15.40 | 15.85 pCt. |

Das freie Nitrosodiäthylamidophenol scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zugabe von Natriumcarbonatlösung krystallinisch ab. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden, rothen Prismen, welche sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösen und bei 84° schmelzen.

0.2609 g exsiccatorrockene Substanz lieferten 0.591 g Kohlensäure und 0.1776 g Wasser.

| Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O_2$ | Gefunden |
|-------------------------------|------------|
| C 61.86 | 61.77 pCt. |
| H 7.22 | 7.56 > |

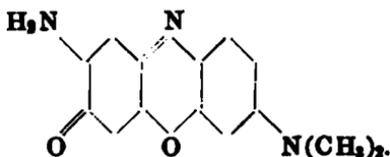
Ueber seine krystallographischen Eigenschaften hatte Hr. Prof. Vater die Güte mir Folgendes mitzutheilen.

›Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in prismatischen Krystallen, deren grösste in der Prismenzone ein breites Pinakoïd und ein sehr schmales Prisma erkennen lassen. Die grösseren Krystalle liegen auf dem Pinakoïd. Endflächen konnten nicht aufgefunden werden. Die Auslöschungsrichtung bildet auf der Pinakoïdfläche einen Winkel von 20° mit der Verticalaxe des Prismas. Die kleinen Krystalle haben beliebige Lage und zeigen Auslöschungsschiefen, welche zwischen 0° und 20° schwanken. Eine Spaltbarkeit oder Absonderung ist nicht vorhanden. Die dünneren Krystalle zeigen einen sehr starken Pleochroismus. Die in der angegebenen Auslöschungsrichtung schwingenden Strahlen sind hellorange bis nahezu farblos, die hierzu senkrecht schwingenden Strahlen tief röthlich orange. Die intensivere Färbung der dickeren Krystalle lässt den Pleochroismus weniger scharf hervortreten. Aus dem Schmelzfluss der Verbindung entstehen radial geordnete Aggregate von bandförmigen Prismen ohne

krystallographische Endigung. Die Prismen werden durch zahlreiche, zur Längerichtung senkrecht stehende Flächen, wahrscheinlich Absonderungsflächen, gegliedert.

Das Nitrosodiäthylamidophenol färbt oxydische Beizen gleichfalls und zwar lebhafter als der Dimethylkörper an. Von dem rostgelben Thonerdelack, dem tabakbraunen Eisenlack und dem gelblichbraunen Chromlack ist der erstere nicht, der zweite ziemlich, der Chromlack sehr seifenbeständig.

Asymm. Dimethyldiamidochinoxazon.



Zur Gewinnung dieser Base wurde die aus 10 Theilen Dimethyl-*m*-amidophenol erhaltene Menge salzsaures Nitrosodimethylamidophenol (13 Theile) in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und durch Zugabe einer Lösung von 20 Theilen Zinnsalz in 20 Theilen Salzsäure von 32 pCt. in der Wärme reducirt. Anfangs scheidet sich eine orangerothe Zinnverbindung des Nitrosokörpers ab, die aber bald unter Entfärbung verschwindet.

Die nun salzsaure *m*-Oxy-*p*-amidodimethylanilin enthaltende Lösung wurde mit Eis stark gekühlt und mit Natronlauge schwach übersättigt.

Die dabei momentan eintretende Farbstoffbildung wurde durch mehrstündiges Einleiten von Luft vollendet.

Während dessen macht sich das Entweichen von Dimethylamin durch den Geruch deutlich bemerkbar. Ein zu langes Verweilen des gebildeten Farbkörpers in der alkalischen Flüssigkeit muss vermieden werden, da dieselbe eine zersetzende Wirkung ausübt.

Indessen ist auch bei Beachtung dieses Umstandes Ammoniak neben Dimethylamin in der Mutterlauge stets nachweisbar. Zu diesem Zwecke wurde das von dem Farbstoff getrennte alkalische Filtrat erhitzt und wurden die flüchtigen Basen in vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Nach dem Eindampfen der salzsauren Lösung wurde die Trennung des Salmiaks vom salzsauren Dimethylamin nach der Methode von Behrend mittelst Chloroform bewirkt.

Eine Platinbestimmung in der Platindoppelverbindung des letzteren Salzes führte zu folgendem Resultat.

0.5035 g Substanz lieferten 0.197 g Platin.

| | | |
|---|-----------|------------|
| | Berechnet | Gefunden |
| für $[\text{HN}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$ | | |
| Pt | 38.99 | 39.12 pCt. |

Zur Reinigung der Farbbase wurde der auf dem Filter gesammelte dunkelbraune Niederschlag ausgewaschen, auf Thontellern getrocknet und mit absolutem Alkohol extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung schied sich die Verbindung krystallinisch ab und wurde durch nochmaliges Krystallisiren aus Alkohol rein erhalten.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_{13}N_3O_2$.

- I. 0.2285 g exsiccatorgetrocknete Substanz lieferten 0.555 g Kohlensäure und 0.108 g Wasser.
 II. 0.1215 g Substanz lieferten 0.2925 g Kohlensäure und 0.059 g Wasser.
 III. 0.1695 g Substanz lieferten 23 ccm Stickstoff bei 13° und 772 mm Druck.
 IV. 0.226 g Substanz lieferten 31.1 ccm Stickstoff bei 11° und 753 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden | | | | |
|---|-----------|----------|-------|-------|-------|------|
| | | I. | II. | III. | IV. | |
| C | 65.88 | 66.23 | 65.65 | — | — | pCt. |
| H | 5.10 | 5.25 | 5.39 | — | — | › |
| N | 16.47 | — | — | 16.28 | 16.28 | › |

In Uebereinstimmung mit dieser Formel befindet sich das Ergebniss der Moleculargewichtsbestimmung, welche nach der Raoult'schen Methode in der Modification von Eykmann mit Phenol als Lösungsmittel ausgeführt wurde. Der Körper löst sich in Phenol leicht mit blauer Farbe.

0.45 g Substanz in 6.50525 g Phenol gelöst ergaben eine Gefrierpunktsniedrigung von 1.9°.

| | Berechnet | Gefunden |
|-----------|-----------|----------|
| Mol.-Gew. | 255 | 277 |

Das Dimethyldiamidochinoxazon bildet aus Alkohol krystallin messingglänzende, rhombische Krystalle mit langprismatischem Habitus. Es schmilzt bei 223°, jedoch findet schon unterhalb dieses Schmelzpunktes partielle Sublimation statt.

In siedendem Wasser löst es sich schwierig mit blauer Farbe; beim Erkalten scheidet es sich in mikroskopisch kleinen, metallisch glänzenden, prismatischen Krystallen wieder aus. Alkohol löst es ziemlich leicht mit rothvioletter Farbe, die Lösung zeigt eine schwache, braunrothe Fluorescenz. Aether löst es schwierig mit rosarother Farbe und gelbrother Fluorescenz.

Auf Seide fixirt sich der Farbstoff im essigsauren Bade mit blauvioletter Farbe und bräunlichrother Fluorescenz.

In Alkalien ist die Verbindung unlöslich, auch wird ihre alkoholische Lösung auf Zugabe von alkoholischem Kali hinsichtlich der Farbe nicht im geringsten verändert. Dagegen zeigt sie basische Eigenschaften. In Essigsäure löst sie sich mit grünlichblauer Farbe. Wird ihre alkoholische Lösung vorsichtig mit Salz- oder Schwefelsäure ver-

setzt, so entsteht gleichfalls eine blaue Lösung des einsäurigen Salzes, welche aber eine tief röthlichbraune Fluorescenz zeigt. Die Lösung in einem Ueberschuss von verdünnten Mineralsäuren ist orangeroth, in concentrirter Schwefelsäure blauviolett. Letztere Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser orangeroth. Das zweisäurige Salz der Base besitzt demnach gegenüber Wasser die grössere Beständigkeit. Das entsprechende Sulfat lässt sich im krystallinischen Zustande erhalten, wenn man der concentrirten alkoholischen Lösung der Farbbase so lange concentrirte Schwefelsäure allmählich hinzufügt, bis die Farbe anfängt in Violett überzugehen. Alsdann erstarrt die Lösung zu einem Brei von Krystallen des zweisäurigen Sulfates.

Charakteristisch sind die Absorptionsspectra der Lösungen der Base und ihrer Salze.

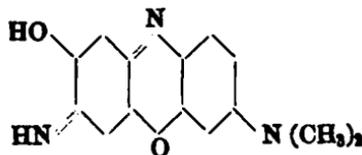
Die alkoholische Lösung der Farbbase zeigt einen breiten Absorptionsstreifen im Gelb (Maximum in der Mitte zwischen D und E). Die grünlichblaue Lösung in Eisessig weist ein einseitiges Spectrum auf, indem in demselben Roth, Orange und drei Viertel des Gelb gelöscht erscheinen. Aehnliches gilt, nur in umgekehrtem Sinne, für die orange Lösung in concentrirter Salzsäure, indem hier das Spectrum vom Gelb ab vollständig ausgelöscht ist. Die blauviolette Lösung in concentrirter Schwefelsäure ergibt zwei Absorptionsstreifen, einen stärkeren im Gelb und einen schwächeren im ersten Theil des Blau bei F.

Reductionsmittel verwandeln das Dimethyldiamidochinoxazon in eine leicht reoxydierbare, in Säuren und Alkalien lösliche Leukoverbindung, das Dimethyldiamidooxyphenoxazin, welches aus ersterem durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff entsteht.

0.18875 g Farbbase in stark salzsaure, siedender Lösung bedurften zur völligen Entfärbung 19 ccm Zinnlösung (1 ccm = 0.00769 g Sn Cl₂).

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| H | 0.78 | 0.82 pCt. |

Für die Constitution einer aus *m*-Oxy-*p*-amidodimethylanilin entstehenden Verbindung von der Zusammensetzung C₁₄ H₁₃ N₃ O₂ ergibt sich die durch die Formel

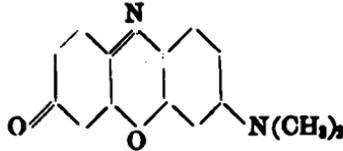


wiedergegebene als zweite Möglichkeit, nach welcher ein Chinoxazin-derivat vorliegen würde.

Gegen diese Auffassung spricht die Unlöslichkeit der Verbindung in Alkalien, und wenn auch der Versuch einer Acetylierung, als deren

Resultat statt einer Mono- eine Diacetylverbindung zu erwarten gewesen wäre, an ihrer Zersetzlichkeit scheiterte, so ist der Nachweis einer Amidogruppe und damit auch der Berechtigung der oben vertretenen Formel nach der Methode von Griess gelungen.

Dimethylamidochinoxazon,



Je 20 Theile *as*-Dimethyldiamidochinoxazon wurden in einem Gemisch von 200 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 400 Theilen absoluten Alkohols gelöst, worauf die mit Eis gut gekühlte violetterthe Lösung mit einer Mischung von 15 Theilen Isoamylnitrit und 100 Theilen absolutem Alkohol allmählich vereinigt wurde. Die Farbe schlägt alsbald in dunkelgelb um. Das Gemisch wurde nun eine halbe Stunde der Ruhe überlassen und dann auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die eingetretene Stickstoffentwicklung aufhörte und eine herausgenommene Probe auf Zugabe von concentrirter Schwefelsäure eine blaue und beim Verdünnen mit Wasser eine carmoisinrothe Farbe annahm. Alsdann wurde die nunmehr rothviolette Lösung in das mehrfache Volumen eiskalten Wassers gegossen, die rothe Lösung von unlöslichen Beimengungen abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt. Der entstehende dunkelviolette Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen mehrfach mit verdünntem Alkohol extrahirt und das aus den heißen Lösungen beim Erkalten zum Theil in kleinen, braunen, meist centrisch gruppirten Nadelchen auskrystallisirende Chinoxazon aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält es so in tief braunen, fast schwarzen, glänzenden Krystallen, welche die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2O_2$ besitzen.

I. 0.2935 g Substanz lieferten 0.75425 g Kohlensäure und 0.14 g Wasser.

II. 0.2155 g Substanz lieferten 21.5 ccm Stickstoff bei 120° und 752 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden | | pCt. |
|---|-----------|----------|-------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 70.00 | 70.08 | — | |
| H | 5.00 | 5.30 | — | , |
| N | 11.67 | — | 11.73 | , |

Der Schmelzpunkt der Verbindung ist schwer zu bestimmen, weil sie unterhalb desselben sublimirt und dadurch die Wand des Glasröhrchens undurchsichtig macht. Er liegt aber jedenfalls oberhalb 250°.

Das Dimethylamidochinoxazon löst sich in siedendem Wasser mit rothvioletter Farbe und braunrother Fluorescenz. Alkohol löst es leichter mit carmoisinrother Farbe und prächtig ziegelrother Fluorescenz.

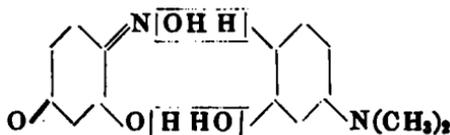
Dieselbe Farbe und Fluorescenz ertheilt es der Seide, welche in der neutralen, siedenden, wässrigen Lösung ausgefärbt wird. Aether löst es schwieriger mit rosarother Farbe und starker, gelber Fluorescenz. Die Lösung in Benzol ist orange und besitzt ebenfalls eine gelbe Fluorescenz.

Essigsäure und verdünnte Mineralsäuren lösen die Farbbase mit fuchsinrother Farbe. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure nehmen sie mit blauer Farbe auf; beim Verdünnen mit Wasser werden die Lösungen roth. Diese Färbungen entsprechen den zweisäurigen und einsäurigen Salzen, welch' letztere wasserbeständig sind. Das einsäurige Sulfat krystallisirt aus der mit Schwefelsäure versetzten, concentrirten, alkoholischen Lösung der Farbbase in Prismen.

In alkoholischer Lösung zeigt letztere durch das Spectroskop betrachtet ein verlaufendes Absorptionsband mit dem Maximum an der Grenze von Orange und Gelb.

In besserer Ausbente wird das Dimethylamidochinoxazon durch Einwirkung von Nitrosoresorcin auf Dimethyl-*m*-amidophenol in concentrirt-schwefelsaurer Lösung gewonnen.

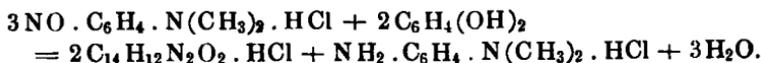
Es bildet sich hierbei nach dem Schema



Man erhitzt eine Lösung von 1 Theil Nitrosoresorcin und 1.1 Theilen Dimethyl-*m*-amidophenol in 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur eintretenden Reaction.

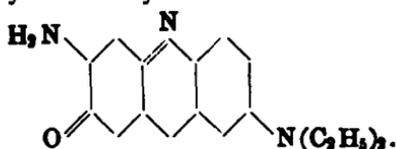
Dieselbe erfolgt unter Aufschäumen bei etwa 95°; während derselben steigt die Temperatur der Lösung schnell auf 180°. Die blaue Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, die rothe Lösung nach einiger Zeit von unlöslichen Beimengungen abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt, wodurch die Verbindung in dunklen Flocken abgeschieden wird. Ihre weitere Reinigung geschieht am besten in oben angegebener Weise.

Auch in dem Product der Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Resorcin in essigsaurer Lösung ist das Dimethylamidochinoxazon enthalten. Es entsteht hier offenbar nach der Gleichung



Indessen ist seine Menge gegenüber derjenigen des von mir nicht näher untersuchten Hauptproductes eine sehr kleine.

Asym. Diäthylamidochinoxazon,



Diese Verbindung wird durch Reduction des Nitrosdiäthyl-*m*-amidophenols und nachfolgende Oxydation des dadurch entstandenen *m*-Oxy-*p*-amidodiäthylanilins auf eine der geschilderten Darstellung des Dimethylkörpers genau entsprechende Weise gewonnen.

Sie wird aus Alkohol in messingglänzenden, prismatischen Krystallen von der Zusammensetzung $C_{16}H_{17}N_3O_2$ erhalten.

I. 0.2535 g exsiccatorrockene Substanz lieferten 0.6285 g Kohlensäure und 0.1315 g Wasser.

II. 0.3325 g Substanz lieferten 42.2 ccm Stickstoff bei 19° und 756 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden | | pCt. |
|---|-----------|----------|-------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 67.85 | 67.61 | — | , |
| H | 6.00 | 5.76 | — | , |
| N | 14.84 | — | 14.83 | , |

Das Diäthylamidochinoxazon schmilzt bei 211°, fängt jedoch schon bei 200° an zu sublimiren. Es löst sich in siedendem Wasser schwierig mit violettblauer Farbe und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, feinen, glänzenden Nadeln.

In Alkohol löst es sich mit rothvioletter Farbe und schwach braunrother Fluorescenz. Auf Zugabe von wenig verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bläut sich diese Lösung und nimmt eine tief röthlichbranne Fluorescenz an.

Aether löst die Farbbase schwierig mit rosarother Farbe und gelbrother Fluorescenz.

Sie löst sich in Essigsäure mit blauer, in einem Ueberschuss von verdünnten Mineralsäuren mit bräunlichrother und in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Die verschiedenen Lösungen zeigen fast genau dieselben Absorptionsspectren wie die entsprechenden Lösungen des asym. Dimethyldiamidochinoxazons.

Auf Seide befestigt sich der Farbstoff im essigsauren Bade mit violettblauer Farbe und bräunlichrother Fluorescenz.

Dresden, im März 1892.

Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Kgl. Technischen Hochschule.